

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-255866

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl. C07C 5/22
C07C 13/61
// C07B 61/00

(21)Application number : 2001-060863

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.2001

(72)Inventor : TANAKA AKIRA

(54) METHOD OF PRODUCING EXO-TETRAHYDRODICYCLOPENTADIENE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDC) by isomerization of endo-trahydro-dicyclopentadiene(endo-THDC) in the presence of an aluminum halide anhydride wherein the formation of by-products is suppressed in markedly shortened reaction time with industrial advantage.

SOLUTION: When the exo-THDC is produced by isomerization of the endo- THDC in the presence of an aluminum halide anhydride catalyst, an aluminum halide hydrate is used together as a cocatalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-255866

(P2002-255866A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 5/22		C 0 7 C 5/22	4 H 0 0 6
13/61		13/61	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-60863 (P2001-60863)

(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001.3.5)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 田中 明

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム (参考) 4H006 AA02 AC27 BA09 BA37 BB11

BB12 BB18 BC32 BC35

4H039 CJ10

(54) 【発明の名称】 エキソーテトラヒドロジシクロペンタジエンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無水ハロゲン化アルミニウム触媒の存在下にエンドーTHDCを異性化してエキソーTHDCを製造する方法において、副生成物の生成を抑制し、しかも反応時間を大幅に短縮して、工業的に有利にエキソーTHDCを製造する。

【解決手段】 無水ハロゲン化アルミニウム触媒の存在下にエンドーテトラヒドロジシクロペンタジエンを異性化してエキソーテトラヒドロジシクロペンタジエンを製造する方法において、助触媒としてハロゲン化アルミニウム水和物を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無水ハロゲン化アルミニウム触媒の存在下にエンドーテトラヒドロジシクロペンタジエンを異性化してエキソテトラヒドロジシクロペンタジエンを製造する方法において、助触媒としてハロゲン化アルミニウム水和物を用いることを特徴とするエキソテトラヒドロジシクロペンタジエンの製造方法。

【請求項2】 無水ハロゲン化アルミニウムが無水塩化アルミニウムであり、ハロゲン化アルミニウム水和物が塩化アルミニウム6水和物である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記助触媒の使用量は、前記触媒に対し2～100重量%である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 前記異性化を不活性溶剤の存在下に行う請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 前記不活性溶剤はエキソテトラヒドロジシクロペンタジエンであり、かつその使用量はエンドーテトラヒドロジシクロペンタジエンに対し5～90重量%である請求項4記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエキソテトラヒドロジシクロペンタジエンを製造する方法に関する。より詳しくは、無水ハロゲン化アルミニウムの存在下にエンドーテトラヒドロジシクロを異性化して、対応するエキソ体を製造する方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】エキソテトラヒドロジシクロペンタジエン（以下、エキソTHDCともいう。）は、沸点187℃（常圧下）、融点-79℃の無色微臭の公知物質である。従来から、無水ハロゲン化アルミニウムの存在下にエンドーテトラヒドロジシクロペンタジエン（以下、エンドーTHDCともいう。）を異性化して、エキソTHDCを製造する方法が知られている。

【0003】例えば、特開昭50-13370号公報には、無水塩化アルミニウム、無水臭化アルミニウム等のフリーデル・クラフツ型触媒と芳香族溶剤の存在下、エンドーTHDCを異性化してエキソTHDCを製造する方法が記載されている。また、この方法において共触媒として三級塩化ブチル、臭化イソプロピル等を併用することにより、触媒活性を向上させることが提案されている。しかしながら、触媒の使用量が原料（エンドーTHDC）に対し20重量%以上であること、さらに副生成物（デカリン）が4%にも達することから、工業的に有利な製法ではない。

【0004】米国特許第4086284号公報には、無水塩化アルミニウム触媒の存在下、エンドーTHDCからエキソTHDCを合成する方法において、副生成物（デカリン、アダマンタンなど）の生成を回避する目的

で、不活性溶剤を使用し、反応温度を90℃以下、好ましくは70℃程度に制御することが提案されている。しかしながら、この方法ではエンドーTHDCの転化率は低く、十分満足できるものではない。

【0005】また、上記したような無水塩化アルミニウムを触媒とする異性化反応の改良についても報告されている。例えば、特開昭57-32232号公報には、反応温度を100～150℃に高め、エンドーTHDCを直接、塩化アルミニウムを含有するスラッジに接触させ、エンドーTHDCの転化率を向上する方法が開示されている。しかしながら、このような比較的高温（100～150℃）で反応を行うと、一般的にトランスデカリン（常圧沸点：185℃）、アダマンタン等の副生成物が生成しやすくなる。副生するトランスデカリンの沸点は、エキソTHDC（常圧沸点：187℃）と非常に接近しているので、通常の単蒸留では分離が困難という問題が生じる。

【0006】このように、従来の無水ハロゲン化アルミニウム触媒を用いるエキソTHDCの製造方法においては、（1）反応温度を100℃以下にした場合は、触媒の反応初期活性が低いために反応時間が長くなり、目的物の生産効率が低い、（2）反応温度を100℃以上にした場合は副生成物が生成しやすい、などの問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、無水ハロゲン化アルミニウム触媒の存在下にエンドーTHDCを異性化してエキソTHDCを製造する方法において、副生成物の生成を抑制し、しかも反応時間を大幅に短縮して、工業的に有利にエキソTHDCを製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために無水ハロゲン化アルミニウム触媒の高活性化について鋭意検討を重ねたところ、特定の助触媒を用いることにより該触媒の初期反応活性が著しく高まり、副生成物の生成を抑制できる比較的低い反応温度においても、反応時間を大幅に短縮できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明によれば、無水ハロゲン化アルミニウム触媒の存在下にエンドーTHDCを異性化してエキソTHDCを製造する方法において、助触媒としてハロゲン化アルミニウム水和物を用いることを特徴とするエキソTHDCの製造方法が提供される。上記触媒は無水塩化アルミニウムが好ましく、上記助触媒は塩化アルミニウム6水和物が好ましい。上記助触媒の使用量は、上記触媒に対し2～100重量%であることが好ましい。また、本方法は不活性溶剤の存在下に反応させるのが好ましい。該不活性溶剤はエキソTHDCであり、かつその使用量はエンドーTHDCに対し5

～90重量%であることが好ましい。

【0010】本発明の方法は、これらの構成を採用することにより、工業的有利にエキソ-THDCを製造できるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明のエキソ-THDCの製造方法について、原料、触媒、助触媒、異性化反応、目的物の項目に分けて詳細に説明する。

【0012】原料：エンド-THDC

本発明の原料エンド-THDCは、沸点193℃（常圧下）、融点77℃の無色微臭の公知物質である。後述する目的物のエキソ-THDCとは、立体異性体の関係にある。

【0013】原料エンド-THDCの製造方法は特に限定されず、従来公知の製造方法で得られるものを利用すればよいが、純度95重量%以上のジシクロペンタジエン（以下、DCPともいう。）を水素化して得られるものを使用するのが好ましい。より好ましいDCP純度は97重量%以上である。

【0014】かかるDCPは、例えば、ナフサの熱分解の際に副生するC₅留分からイソブレンを抽出した残りのC₅留分を二量化処理する方法により得られるDCP含有量の比較的高い留分を、工業的に通常用いられる精留装置を用いて未反応物や副生成物を除去し、DCP含有量を高めることにより得られる。このような高純度DCPに微量含有される不純物は、例えば、ビニルノルボルネン、イソプロベニルノルボルネン、プロベニルノルボルネン、トリシクロペンタジエンなどである。

【0015】上記DCPを水素化して、本発明の原料であるエンド-THDCに変換する方法も特に限定されず、パラジウム触媒など公知の水素化触媒を用いて、常法に従って水素化すればよい。DCPは、通常、熱エネルギー的に安定なエンド体で存在するので、水素化により得られるTHDCはエンド構造を有する。この水素化工程でエンド-THDCがエキソ-THDCに異性化することはない。かかるエンド-THDCの純度は、通常、90重量%以上、好ましくは92重量%以上、より好ましくは94重量%以上である。

【0016】触媒：無水ハロゲン化アルミニウム

本発明の方法に用いる触媒は無水ハロゲン化アルミニウムである。無水ハロゲン化アルミニウムとしては、例えば、無水塩化アルミニウム、無水臭化アルミニウムなどが挙げられ、無水塩化アルミニウムが好ましい。該触媒は特に限定されず、市販されているもの使用すればよい。例えば、一般的に流通している工業用無水塩化アルミニウム（粉体状）をそのまま、あるいは必要に応じて更に粉碎して使用すればよい。触媒の使用法は、粉体状のまま反応系に添加してもよいし、後述する不活性溶剤に懸濁して反応系に加えてもよい。触媒の使用量は特に限定されないが、原料のエンド-THDCに対し、通

常0.1～20重量%、好ましくは0.2～15重量%、より好ましくは0.5～10重量%である。

【0017】助触媒：ハロゲン化アルミニウム水和物

本発明においては、助触媒としてハロゲン化アルミニウム水和物を用いることが必須である。ここで助触媒とは、それ自体では触媒活性はないが触媒活性のある化合物と共に使用することで、触媒活性を向上させるものを指す。ハロゲン化アルミニウム水和物としては、例えば、塩化アルミニウム6水和物、臭化アルミニウム6水和物、臭化アルミニウム15水和物、ヨウ化アルミニウム6水和物、ヨウ化アルミニウム15水和物などが挙げられ、塩化アルミニウム6水和物が好ましい。これらの助触媒は、単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。

【0018】助触媒のハロゲン化アルミニウム水和物は、それ自身ではエンド-THDCをエキソ-THDCへ異性化させる触媒機能を有しない。また、一般的なフリーデル・クラフツ触媒としての活性もない。さらに、ハロゲン化アルミニウム水和物を加熱しても無水ハロゲン化アルミニウムにはならず、分解して酸化アルミニウムになることが知られている。

【0019】助触媒の使用量は特に制限されないが、前記触媒に対し、通常2～100重量%、好ましくは3～50重量%である。その使用量を過度に多くするのは経済的ではなく、過度に少なくすると助触媒の作用が発現しなくなる。

【0020】異性化反応

本発明の製造方法は、前述の無水ハロゲン化アルミニウム触媒の存在下に、原料のエンド-THDCを異性化してエキソ-THDCを製造する方法において、助触媒としてハロゲン化アルミニウム水和物を用いることを特徴とする。

【0021】本異性化反応は、反応溶剤の存在下および不存在下のいずれでも行うことができる。反応溶剤を使用する場合は、触媒活性に影響を与えない不活性溶剤を用いるのが好ましい。かかる不活性溶剤としては、例えば、芳香族炭化水素、鎖状（直鎖または分岐鎖）または環状の脂肪族炭化水素などが挙げられる。

【0022】上記芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼンなどが挙げられる。鎖状の脂肪族炭化水素としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソヘキサン、イソヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン、イソデカン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリデカンなどが挙げられる。環状の脂肪族炭化水素としては、例えば、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、パラメンタン、ビスシクロヘキシルなどが挙げられる。

【0023】一般的に目的物のエキソ-THDCと沸点が近接した不活性溶剤の使用は、目的物の精製が煩雑になるという問題が生じるが、エキソ-THDC自体を反応溶剤として使用することは何ら支障なく、本方法において好ましく用いられる。

【0024】このような不活性溶剤の使用量は、特に限定されないが、原料のエンド-THDCに対し、通常2～100重量%、好ましくは5～90重量%である。過度に使用量を多くするのは経済的ではなく、過度に少なくすると不活性溶剤を用いる効果が乏しくなる。

【0025】反応温度は特に限定されないが、通常40～150℃、好ましくは50～130℃、より好ましくは、60～100℃である。なお、上記の反応溶剤を使用しない場合は、原料のエンド-THDCの融点以上に加熱して液状で反応させる必要がある。反応時間も特に限定されないが、通常10分～20時間、好ましくは20分～10時間、より好ましくは30分～5時間である。

【0026】触媒および助触媒の使用量や添加方法については前述した。異性化反応の後処理方法は、特に限定されず、工業的に通常用いられている方法を適用すればよい。例えば、触媒の除去法としては過法、アルカリ水を添加して溶解させる方法などが挙げられる。目的物の精製も常法に従って行えばよい。

【0027】目的物：エキソ-THDC

本発明の方法により得られるエキソ-THDCは、分子内に不飽和結合を有さず、ヒトの皮膚や粘膜への刺激性が少ない溶剤であり、各種の工業的用途に好ましく適用される。その用途としては、例えば、塗料用溶剤、希釈剤、界面活性剤用希釈剤、ワックス、クリーナー、ポリッシュ用希釈剤、洗浄剤、離型剤、半導体洗浄剤、ブラケット洗浄剤、金属加工洗浄剤、農薬用溶剤、感圧紙用補助溶剤、クリーニング用溶剤、アルミ圧延油、インキ溶剤、樹脂分散剤、潤滑油、打抜油、切削油などが挙げられる。

【0028】

【実施例】以下に実施例および比較例を示して本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。実施例、比較例中の部および%は、特にことわりのない限り重量基準である。なお、原料および反応生成物の純度および収率の分析は、ガスクロマトグラフィー（GC）分析で行った。＊

＊その分析条件等を次に示す。

【0029】GC機器：島津製作所製GC-14A、カラム：HP5（30mキャピラリーカラム、内径0.32mm）、インジェクション温度：200℃、カラム昇温条件：50℃で12分保持し10℃/1分で280℃まで昇温させ280℃で5分保持、展開ガス：ヘリウム、内部標準物質：ノルマルデカン

【0030】製造例1 エンド-THDCの製造

10 攪拌機付きのオートクレーブに、日本ビオン株式会社製のジシクロペンタジエン157部と5%パラジウムカーボン1.5部を仕込んだ。オートクレーブ内を窒素ガスで数回置換した。オートクレーブ内を水素ガスで数回置換した後、0.6MPa（ゲージ圧力）の水素ガスを加圧した。内容物を攪拌しながら100℃で2時間水素添加反応させた。反応終了後、水素ガスを放出し、内容物を熱時（約80℃）濾過して触媒を除いた。得られた濾液（150部）は、濾過用受器内で即座に固化した。この固体を少量採取し、トルエンに溶解してGC分析した結果、原料のジシクロペンタジエンのピークは認められなかった。主成分の保持時間は、エンド-THDCの標品と完全に一致し、その純度は94.5%であった。不純物は、エンド-THDCよりGC保持時間が短い成分（表1～5の低沸成分）：4.1%、エンド-THDCよりGC保持時間が長い成分（表1～5の高沸成分）：1.4%であった。

【0031】実施例1

20 攪拌装置、還流冷却器、温度計を装備したガラス製反応容器に、前記製造例1で得られたエンド-THDC（原料）15g、メチルシクロヘキサン（反応溶剤）10g、粉状に砕いた無水塩化アルミニウム（触媒）0.375g（エンド-THDCに対して2.5%）、塩化アルミニウム6水和物（助触媒）0.13g（触媒に対して約35%）を仕込んだ。内容物を80℃に加熱し、よく攪拌しながら4時間、異性化反応を行った。1時間毎に少量の反応液を採取して、GC分析により反応経過を調査した。反応終了後、25%水酸化ナトリウム水溶液5gを加え、50℃で30分攪拌した後、室温まで冷却した。2層分離した水層を除去し24.6gの油層を得た。GC分析により調べた反応液の組成（%）を表1に示す。但し、表1では反応溶剤を除外してある。

【0032】

【表1】

時間	低沸成分	ナフテン	エキソ-THDC	エンド-THDC	アダマンタン	高沸成分
0	4.1	—	—	94.5	—	1.4
1	3.9	0.3	88.9	5.2	0.3	1.4
2	4.0	0.4	91.8	2.1	0.4	1.3
3	4.0	0.4	91.9	2.0	0.4	1.3
4	4.1	0.5	91.8	1.8	0.5	1.3

【0033】実施例2

前記実施例1において用いた反応溶剤のメチルシクロヘ

50 キサンを、実施例1で得られたエキソ-THDCに代えたほかは、実施例1と同様に異性化反応と反応経過の調

査を行った。本実施例では目的物であるエキソー-THDCを反応溶剤として用いた点が実施例1と異なる。反応液を実施例1と同様に後処理して油状生成物24.3gを得た。反応経過をGC分析した結果を表2に示す。但*

時間	低沸成分	テトラリン	エキソー-THDC	エンド-THDC	アダマンタン	高沸成分
0	4.1	—	—	94.5	—	1.4
1	3.9	0.3	89.4	4.8	0.3	1.3
2	4.0	0.4	91.8	2.1	0.4	1.3
3	4.0	0.4	92.1	1.8	0.4	1.3
4	4.1	0.5	91.8	1.8	0.5	1.4

【0035】表1および表2より、80℃という低い反応温度でも、反応開始2時間後に原料エンド-THDCの大部分が目的物のエキソー-THDCに転化したことが分かる。また、副生物（テトラリン、アダマンタン）の生成が抑制されていることも分かる。

【0036】実施例3

攪拌装置、還流冷却器、温度計を装備したガラス製反応容器に、前記製造例1で得られたエンド-THDC15g（固体）を仕込んだ。反応容器を85℃に加熱してエンド-THDCを溶解させた。この中に粉状に砕いた無水塩化アルミニウム（触媒）0.375gと塩化アルミ※

*し、表2では反応溶剤として最初に仕込んだエキソー-THDCを除外してある。

【0034】

【表2】

※ニウム6水和物（助触媒）0.13gの混合物を添加した。よく攪拌しながら内部温度80℃で4時間、異性化反応を行った。1時間毎に少量の反応液を採取して、GC分析で反応経過を調査した。反応終了後、25%水酸化ナトリウム水溶液5gを加え、50℃で30分攪拌した後、室温まで冷却した。2層分離した水層を除去し14.7gの油層を得た。反応経過をGC分析した結果を表3に示す。

【0037】

【表3】

時間	低沸成分	テトラリン	エキソー-THDC	エンド-THDC	アダマンタン	高沸成分
0	4.1	—	—	94.5	—	1.4
1	3.8	0.3	92.4	2.0	0.3	1.2
2	3.7	0.4	92.4	1.8	0.4	1.3
3	3.5	0.4	92.7	1.6	0.5	1.3
4	3.9	0.6	92.0	1.5	0.6	1.4

【0038】表3より、反応開始1時間後に原料エンド-THDCの大部分が目的物のエキソー-THDCに転化したことが分かる。また、副生物（テトラリン、アダマンタン）の生成が抑制されていることも分かる。

【0039】比較例1

時間	低沸成分	テトラリン	エキソー-THDC	エンド-THDC	アダマンタン	高沸成分
0	4.1	—	—	94.5	—	1.4
1	3.7	0.4	35.2	59.5	0.3	0.9
2	3.7	0.4	38.7	55.9	0.3	1.0
3	3.9	0.5	45.0	49.1	0.5	1.0
4	4.0	0.5	65.1	28.7	0.6	1.1

【0041】比較例2

前記実施例3において用いた助触媒を使用しなかった場合は、実施例3と同様に異性化反応と反応経過の調査を☆

★前記実施例2において用いた助触媒を使用しなかった場合は、実施例2と同様に異性化反応と反応経過の調査を行った。反応経過をGC分析した結果を表4に示す。

【0040】

★【表4】

☆行った。反応経過をGC分析した結果を表5に示す。

【0042】

【表5】

時間	低沸成分	テトラリン	エキソー-THDC	エンド-THDC	アダマンタン	高沸成分
0	4.1	—	—	94.5	—	1.4
1	3.5	0.4	40.1	54.9	0.3	0.8
2	3.7	0.5	45.5	49.1	0.3	0.9
3	3.9	0.5	55.1	39.0	0.5	1.0
4	3.9	0.6	68.8	24.9	0.7	1.1

【0043】表4および表5より、助触媒を使用しないと触媒活性が低下して、反応速度が著しく低下することが分かる。また、表1～表3と比較してエンド-THD

Cの転化率が低いのに、副生物の生成が増加傾向にあることが分かる。

【0044】

【発明の効果】本発明の方法は助触媒を用いる改良されたエンドーTHDCの製造方法であって、従来法と比較して、副生物の生成を抑制することができ、しかも反応

時間を大幅に短縮できるという工業的に極めて有利な効果を奏する。